

10/510916

Rec'd PCT/PTO 12 OCT 2004

日本国特許庁 PCT/JP 03/04615 *2*

JAPAN PATENT OFFICE

11.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月15日

出願番号

Application Number:

特願2002-111598

[ST.10/C]:

[JP2002-111598]

出願人

Applicant(s):

HOYA株式会社

REC'D 06 JUN 2003

WIPO

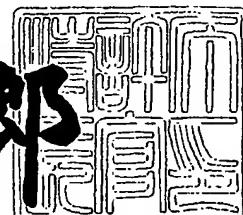
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036753

【書類名】 特許願
【整理番号】 02P20018
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/02
【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
【氏名】 笑喜 勉
【特許出願人】
【識別番号】 000113263
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100113343
【弁理士】
【氏名又は名称】 大塚 武史
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 154299
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射型マスクブランク及び反射型マスク

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜及び露光光を吸収する吸収体層を備え、前記多層反射膜と吸収体層との間に、前記吸収体層へのパターン形成の為のエッチング時に前記多層反射膜を保護するためのバッファ層が形成された反射型マスクブランクであって、前記吸収体層がタンタル (Ta) とホウ素 (B) と窒素 (N) とを含む材料からなり、TaとBとNの組成が、Bが5at%～25at%であり、且つ、TaとNの組成比 (Ta:N) が8:1～2:7の範囲であることを特徴とする反射型マスクブランク。

【請求項2】 基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜及び露光光を吸収する吸収体層を備え、前記多層反射膜と吸収体層との間に、前記吸収体層へのパターン形成の為のエッチング時に前記多層反射膜を保護するためのバッファ層が形成された反射型マスクブランクであって、前記吸収体層がタンタル (Ta) とホウ素 (B) と酸素 (O) とを含む材料からなることを特徴とする反射型マスクブランク。

【請求項3】 前記吸収体層を形成する材料は、更に窒素 (N) を含むことを特徴とする請求項2記載の反射型マスクブランク。

【請求項4】 前記吸収体層を形成する材料の結晶状態は、アモルファスであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

【請求項5】 前記バッファ層がクロム (Cr) を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の反射型マスクブランクの吸収体層がパターン状に形成されたことを特徴とする反射型マスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造などに使用され、極端紫外光などの短波長域の露光光を

使用するリソグラフィー法において好ましく用いられる反射型マスク及びそれを製造するための反射型マスクブランクに関するもので、詳しくはマスクパターンの検査を正確かつ迅速に行うこと可能とする反射型マスク等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体産業において、半導体デバイスの微細化に伴い、フォトリソグラフィー法の転写限界を上回る微細パターンが必要とされている。そこで、このような微細パターンの転写を可能とするため、より波長の短い極端紫外 (Extreme Ultra Violet、以下、EUVと称す) 光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィーが有望視されている。なお、ここで、EUV光とは、軟X線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2~100 nm程度の光のことである。この、EUVリソグラフィーにおいて用いられるマスクとしては反射型マスクが従来提案されており、例えば特開平8-213303号公報に記載された露光用反射型マスクが提案されている。

【0003】

この反射型マスクは、ガラスやシリコンなどの基板上に、EUV光を反射する多層反射膜及びEUV光を吸収する吸収体層が順次形成され、吸収体層と多層反射膜との間に、吸収体層にパターンを形成する際に多層反射膜を保護するためのバッファ層が形成された構造をしている。また、吸収体層には、所定の転写パターンが形成されている。パターン転写を行う露光機において、反射型マスクに入射した光は、吸収体パターンのある部分では吸収され、吸収体パターンのない部分では多層反射膜により反射された像が反射光学系を通してシリコンウェハ上に転写される。

このような反射型マスクに用いられる吸収体層の材料としては、EUV光に対する吸収係数が大きく加工性に優れている点から、タンタルやタンタル合金が一般に使用されている。

【0004】

また、バッファ層は、上述のごとく吸収体層にパターンを形成する際に、多層

反射膜を保護するために設けられるが、タンタル吸収体層と組み合わせて用いられるものとしては、エッティング選択比が十分取れる材料として、 SiO_2 膜や、 Cr 膜などが知られている。

また、多層反射膜としては、屈折率の異なる物質からなる薄膜が交互に積層された多層膜が用いられる。例えば、波長13nm付近の光に対する多層反射膜としては、 Si と Mo を交互に40周期程度積層した多層膜が知られている。

このようなEUV光用の反射型マスクは、基板上に、多層反射膜、バッファ層及び吸収体層を順次形成し、吸収体層に転写パターンを形成することで製造される。

【0005】

通常この吸収体層にパターンを形成した後に、設計どおりにパターンが形成されているかどうかの検査が行われる。具体的には、エッティング除去されるべきでない箇所の吸収体層が除去されたピンホール欠陥（白欠陥ともいう）や、エッティング不足により吸収体層が十分に除去されていない箇所（黒欠陥ともいう）を検出する。

このパターンの検査は、一般に、波長190nm～260nm程度の深紫外光を検査光として用い、この検査光をパターンが形成された反射型マスクの表面に入射し、マスク表面での検査光の反射のコントラストを観察することにより行われる。

検出された欠陥を修正後、通常バッファ層は、マスクの反射率の低下を防止するため、吸収体層のパターンに従って除去される方法が取られている。

【0006】

このバッファ層の除去後、仕様通りの吸収体パターンが形成されているかどうか最終確認の検査が行われる。このパターンの最終検査も、上述した検査同様、深紫外光を検査光としてマスク表面での検査光の反射のコントラストを観察することによって行われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述した吸収体層のパターンの検査においては、吸収体層が除去された部分に

露出したバッファ層表面或いは、バッファ層が除去された部分に露出した多層反射膜表面と、吸収体層が残っている部分の吸収体層表面との間で上述した検査光の反射コントラストによる検査がなされることになる。

そのため、検査光の波長に対するバッファ層表面或いは多層反射膜表面と吸収体層表面との反射率の差が小さいと、検査時のコントラストが悪くなり、正確な検査が行えないという問題があった。

【0008】

例えば、波長257nmの深紫外光を検査光とした場合、EUV光の吸収体層として用いられるTaやTa合金の反射率は、35%程度と比較的高く、一方、バッファ層の反射率は、SiO₂で40%程度、Crで50%程度であるため、その反射率差が小さく、パターン検査において、十分なコントラストが得られなかった。また、波長13nm付近の露光光に対して一般に用いられるMo/Si周期多層膜の遠紫外光に対する反射率は60%程度であり、最終確認検査において正確な結果を得るために十分なコントラストを得ることはやはり困難であった。

これに対し、吸収体層の表面を粗くすることで、検査光に対する反射率を低下させることも可能であるが、この場合、パターン形成後のエッジのラフネスが大きくなり、マスクの寸法精度が悪くなるという問題があった。

また、反射率を下げるために窒素を添加することが有効であるが、例えばTaに窒素を添加した窒化タンタル(TaN)は、結晶質であるため、特に金属膜をバッファ層としてその上にTaN膜を形成すると粒状構造となる。この場合も同様に、パターン形成後のエッジラフネスが大きくなり、マスクの寸法精度が悪くなる。

【0009】

また、電子線を使用した電子顕微鏡による検査では、照射電子線による吸収体層の損傷が発生し実用化は困難である。

また、マスクパターンの検査にEUV光波長である例えば前述の13nm程度の光を使用する方法が提案されているが、検査機にEUV光源を設置することは、非常に大きな設備費用が必要となり、しかも従来の遠紫外光波長を使用する検査機に比べて大気中での吸収を回避するために光学系全てを真空中に保持する構造

が必要となり、パターン検査工程が大規模かつ複雑になる。さらに真空排気時間によるスループットが低下するという問題がある。

本発明者は上述の課題を解決するために銳意検討の結果、吸収体層の材料を特定の材料としたことにより、マスクの寸法精度を悪化させずにパターン検査において十分なコントラストが得られることを見出したものであり、本発明の目的とするところは、正確かつ迅速なマスクパターン検査を可能とする反射型マスク及び反射型マスクブランクを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、吸収体層として、タンタルとホウ素とを含み、更に酸素又は窒素から選ばれる少なくとも1つの元素を含む材料を用いることで、上記目的が達成できることを見出した。

すなわち、本発明の反射型マスクブランクは、基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜及び露光光を吸収する吸収体層を備え、前記多層反射膜と吸収体層との間に、前記吸収体層へのパターン形成の為のエッチング時に前記多層反射膜を保護するためのバッファ層が形成された反射型マスクブランクであって、前記吸収体層がタンタル(Ta)とホウ素(B)と窒素(N)とを含む材料からなり、TaとBとNの組成が、Bが5at%～25at%であり、且つ、TaとNの組成比(Ta:N)が8:1～2:7の範囲であることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の反射型マスクブランクは、基板と、該基板上に順次形成された、露光光を反射する多層反射膜及び露光光を吸収する吸収体層を備え、前記多層反射膜と吸収体層との間に、前記吸収体層へのパターン形成の為のエッチング時に前記多層反射膜を保護するためのバッファ層が形成された反射型マスクブランクであって、前記吸収体層がタンタル(Ta)とホウ素(B)と酸素(O)とを含む材料からなることを特徴とする。この場合、吸収体層を形成する材料は、更に窒素(N)を含んでいても良い。

また、前記吸収体層を形成する材料の結晶状態としては、アモルファスである

ことが好ましい。

【0012】

また、本発明の吸収体層を構成する材料と組み合わされるバッファ層はクロム(Cr)を含む材料で形成されていることが好ましい。

また、本発明の反射型マスクは、上記の反射型マスクブランクの吸収体層がパターン状に形成されたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の反射型マスクブランク及び反射型マスクの実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る反射型マスクブランクを用いて反射型マスクを製造する工程を示す概略断面図である。

本発明の反射型マスクブランク10は、図1(a)に示すように、基板1上に順次、多層反射膜2、バッファ層3、及び吸収体層4の各層が形成された構造をしている。

【0014】

まず、本発明の反射型マスクブランク10を形成する各層について説明する。

本発明の反射型マスクブランク10の吸収体層4は、露光光であるEUV光を吸収する機能を有する。

本発明の吸収体層4としては、タンタルとホウ素とを含み、さらに酸素及び窒素のうち少なくとも1つを含む材料を用いる。このような材料を用いることで、パターン検査波長に対する吸収体層4の反射率をバッファ層3の反射率よりも十分低くし、パターン検査時のコントラストを向上させることができる。具体的には、パターン検査波長に対する吸収体層4表面の反射率が20%以下、好ましくは10%以下となるように材料を選択するのが望ましい。

このような材料として、具体的には例えばタンタルホウ素合金の窒化物(TaBN)、タンタルホウ素合金の酸化物(Ta₂BO)、タンタルホウ素合金の酸窒化物(Ta₂BN₂O)等が挙げられる。

【0015】

タンタルは、EUV光の吸収係数が大きく、また塩素で容易にドライエッチングが可能であり加工性に優れた吸収体層材料である。

タンタルホウ素合金 (TaB) は、アモルファス化が容易であり、平滑性に優れた膜が得られるという利点を有する。また、TaB膜は、Ta金属と比較して、EUV光の吸収係数の低下も少なく抑えられる。さらに、膜応力の制御性にも優れているため、マスクパターンの寸法精度を高精度に形成できる吸収体層材料である。

このような材料であるTaBに更に窒素を加えることで、パターン検査波長に用いられる190 nm～260 nm程度の深紫外 (Deep Ultra Viole t, 以下、DUVと称す) 光に対する反射率を低下させることができる。また、窒素を加えることで、膜の平滑性を向上させ、表面粗さを小さくする効果も得られる。

【0016】

また、TaBに更に酸素を加えることで、窒素の場合と同様、パターン検査波長に用いられるDUV光に対する反射率が低下する。窒素と比較して、酸素の方がDUV光に対する反射率の低下の効果は大きい。

また、TaBに窒素と酸素を両方含むことにより、パターン検査波長における反射率が低下すると共に、膜の平滑性が向上するという効果が得られる。

次に、このような吸収体層4の材料であるタンタルホウ素合金の窒化物 (TaBN)、タンタルホウ素合金の酸化物 (TaBO)、及びタンタルホウ素合金の酸窒化物 (TaBNO) について、好ましい組成比を説明する。

【0017】

(1) TaBNの場合

TaBNの場合、TaとBとNの組成は、Bは5～25 at% であることが好ましく、TaとNの組成比 (Ta : N) は8 : 1～2 : 7の範囲であることが好ましい。Bの量を上記の範囲とすることでアモルファスの結晶状態を得るのに好ましい。また、Taに対しNの量が少ないと、検査光に対して十分な低反射率が得られない。逆にNの量が多いと、膜密度が下がり、EUV光の吸収係数が低下するとともに、耐酸性が低下する。

(2) TaBOの場合

TaBOの場合、アモルファスを得るのにBは5~25 a t %であることが好ましい。また、TaとOの組成比(Ta:O)は7:2~1:2の範囲であることが好ましい。Oの量が少ないと、検査光に対して十分な低反射率が得られない。一方、Oの量が多いと、膜密度が下がり、EUV光の吸収係数が低下するとともに、絶縁性が増してチャージアップが起こりやすくなる。

(3) TaBNOの場合

TaBNOの場合、Bの量はアモルファス結晶状態を得るのに5~25 a t %であることが好ましい。また、TaとN及びOとの組成比(Ta:(N+O))は7:2~2:7の範囲であることが好ましい。NとOの量が少ないと、検査光に対して十分な低反射率が得られない。反対にNとOの量が多いと、膜密度が下がり、EUV光の吸収係数が低下するとともに、耐酸性が低下し、また絶縁性が増してチャージアップが起こりやすくなる。

【0018】

以上のように、本発明の吸収体層4は、タンタルとホウ素とを含み、さらに酸素及び窒素のうち少なくとも1つを含む材料を用いるのが好ましいが、この他に更に例えば、Si、Ge、Ti等の元素を含んでいてもよい。

本発明の吸収体層4の膜構造は、前述したようにアモルファスであることが好ましい。結晶質の膜は、経時的な応力変化が生じやすく、また酸素を含むプラズマ処理により表面組成が変化するなどして、検査光に対する反射率が変化する。従って、マスク洗浄、大気、プラズマ環境中のいずれでも安定であるためには、吸収体層4は結晶質な部分を含まないアモルファス構造の膜であるのが好ましい。

【0019】

本発明の吸収体層4は、露光光の波長に対し、吸収係数が0.025以上、更には0.030以上であるのが吸収体層の膜厚を小さくできる点で好ましい。なお、吸収体層4の膜厚は、露光光であるEUV光が十分に吸収できる厚みであれば良いが、通常30~100 nm程度である。

また、本発明の吸収体層4は、マグネットロンスパッタリングなどのスパッタ法

で形成することが出来る。例えば、タンタルとホウ素を含むターゲットを用い、酸素或いは窒素を添加したアルゴンガスを用いたスパッタリング法で成膜することができる。

【0020】

なお、本発明の吸収体層4は、その厚さ方向に酸素又は窒素の含有量が所定の分布を有していてもよい。本発明の場合、吸収体層4のバッファ層3側から表面側に向かうに従い、酸素又は窒素が増大するように分布させることができる。例えば、直線的、曲線的、又は階段状のプロファイルで、吸収体層4内に分布する窒素又は酸素が、バッファ層3側から表面側に増大するようにすることができる。このような窒素又は酸素の分布は、吸収体層4の成膜中に添加される酸素ガス、又は窒素ガスの量を成膜中に変化させる事により、容易に形成が可能である。

また、吸収体層4の表面から所定の深さ（例えば検査光の反射に寄与する表面から厚さ10nm～20nm程度）にのみに、窒素又は酸素が添加されるようにしても良い。このような吸収体層4中の窒素或いは酸素の分布は、上述した成膜中の添加ガスの量の調整によっても得られるが、TaとBを含む吸収体層をまず形成しておき、その表面を窒化或いは酸化する事によっても得ることができる。この窒化や酸化は、吸収体層の表面へのイオン打ち込みや、プラズマ中に吸収体層表面を晒す事によって行うことができる。また、酸化は加熱処理によっても行うことができる。

【0021】

一般に、窒素又は酸素の添加量が増えると、露光光であるEUV光の吸収率が低下する傾向にあるため、上記のように、検査光の反射に寄与する吸収体層4表面近傍の窒素或いは酸素の添加量を多くし、検査光の反射に寄与しないバッファ層3側の部分では、窒素或いは酸素の添加量が少なくなるように、吸収体層4の厚み方向に所望の分布を形成すれば、吸収体層4全体としてのEUV光の吸収率の低下が抑えられるという利点を有する。

【0022】

次に、本発明の反射型マスクブランク10のバッファ層3は、吸収体層4にパターンを形成及びパターンを修正する際に、多層反射膜2を保護する機能を有す

る。

本発明の吸収体層4であるTaとBを含み、更に酸素及び窒素のうち少なくとも1つを含む材料と組み合わせるバッファ層3の材料としては、特にクロム(Cr)を含む材料が好ましく用いられる。

Crを含む材料からなるバッファ層3は、Taを含む本発明の吸収体層4とのエッティング選択比が20以上と、大きく取れる。また、Crを含む材料は、パターン検査波長における反射率が約40%~55%程度であり、後述する多層反射膜2表面、バッファ層3表面、及び吸収体層4表面の検査波長における反射率の関係（この順に反射率が小さくなるのが望ましい）からも好ましい。更には、Crを含む材料は、バッファ層3の除去時に多層反射膜2へのダメージをほとんど与えずに除去できる。

【0023】

本発明のバッファ層3として用いられるCrを含む材料としては、Cr単体以外に、CrとN、O、Cから選択される少なくとも一つの元素を含む材料を好ましく用いることができる。例えば、窒化クロム(CrN)、酸化クロム(CrO)、炭化クロム(CrC)、酸化窒化クロム(CrNO)、炭化窒化酸化クロム(CrCNO)等が挙げられる。CrにNを加えることで、耐酸性が向上し、マスク洗浄液に対する耐久性の向上が図れ、また膜の平滑性が向上するとともに、膜応力が低減できる。また、CrにOを加えることで、成膜時における低応力制御性が向上する。また、CrにCを加えることにより、ドライエッティング耐性が向上する。

例えば、窒化クロム(CrN)の場合、クロムと窒素の好ましい組成比は、Cr_{1-X}N_Xで表した場合、0.05≤X≤0.5である。更に好ましくは0.05≤X≤0.2である。Xが0.05よりも小さいと、耐酸性、膜応力、表面荒れの点で好ましくなく、Xが0.5より大きいと、検査光に対する反射率が低下しすぎるため、吸収体層4表面とのコントラストを大きく取れなくなる。このCr_{1-X}N_X膜は、更に、酸素、炭素などを5%程度の少量添加することができる。

【0024】

このようなCrを含む材料から成るバッファ層3は、マグнетロンスパッタ法

などのスパッタ法で形成することができる。例えば、上述した窒化クロム膜の場合、Crターゲットを用い、アルゴンに窒素を5~40%程度添加したガス雰囲気で成膜を行えばよい。

本発明のバッファ層3の膜厚は、集束イオンビーム(Focused Ion Beam, 以下FIBと称す)を用いた吸収体パターンの修正を行う場合にはバッファ層にダメージが生ずるので、そのダメージによって下層の多層反射膜2に影響を与えないように30~50nmとするのが好ましいが、FIBを用いない場合には、4~10nmと薄くすることができる。

その他に、本発明の吸収体層4と組み合わせて使用できるバッファ層の材料としては、SiO₂、シリコンの酸化窒化物(SiON)、Ru等が挙げられる。

【0025】

次に、本発明に係る反射型マスクブランク10の多層反射膜2について説明すると、該反射膜2は、屈折率の異なる元素が周期的に積層された多層膜が用いられる。一般的には、重元素又はその化合物の薄膜と、軽元素又はその化合物の薄膜とが交互に40周期程度積層された多層膜が用いられる。

例えば、波長13~14nmのEUV光に対する多層反射膜としては、MoとSiを交互に40周期程度積層したMo/Si周期積層膜が好ましく用いられる。その他に、EUV光の領域で使用される多層反射膜として、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru周期多層膜などがある。露光波長により、材質を適宜選択すればよい。

多層反射膜2は、DCマグнетロンスパッタ法や、イオンビームデポジション法などにより、各層を成膜することにより形成できる。上述したMo/Si周期多層膜の場合、DCマグネットロニンスパッタ法により、まずSiターゲットを用いてArガス雰囲気で厚さ数nm程度のSi膜を成膜し、その後Moターゲットを用いてArガス雰囲気で厚さ数nm程度のMo膜を成膜し、これを一周期として30~60周期積層した後、最後にSi膜を形成すればよい。

【0026】

また、本発明に係る反射型マスクブランクの基板1としては、低熱膨張係数（ $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲内、より好ましくは $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲内）を有し、平滑性及び平坦性並びにマスク洗浄液に対する耐性に優れたものが好ましく、低熱膨張性を有するガラス、例えば $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラス等が用いられる。その他には、 β 石英固溶体を析出した結晶化ガラスや、石英ガラス、シリコンや金属などの基板を用いることもできる。金属基板の例としては、インバー合金（ Fe-Ni 系合金）などが挙げられる。

基板1は、 0.2 nmRms 以下の平滑な表面と、 100 nm 以下の平坦度を有することが、高反射率及び高転写精度を得るために好ましい。また、基板1は、その上に形成される膜の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、 65 GPa 以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

【0027】

なお、本発明において平滑性を示す単位 Rms は、二乗平均平方根粗さであり、原子間力顕微鏡で測定することができる。また本発明に記載する平坦度は、TIR (Total Indicated Reading) で示される表面の反り（変形量）を表す値で、基板表面を基準として最小自乗法で定められる平面を焦平面とし、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。なお、本発明においては、平坦度は、 $140 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ エリアでの測定値である。

【0028】

本発明に係る反射型マスクブランク10は以上の如く構成されている。

次に、本発明の反射型マスクブランクを用いた反射型マスクの製造工程及びパターンの検査について説明する。

本発明の反射型マスクブランク10（図1（a）参照）は、基板1上に順次、多層反射膜2、バッファ層3及び吸収体層4の各層を形成することで得られ、各層の材料及び形成方法については上述した通りである。

次に、この反射型マスクブランク10の吸収体層4に吸収体パターンを形成する。まず、吸収体層4上に電子線用レジストを塗布し、ベーティングを行う。次に

、電子線描画機を用いて描画し、これを現像して、レジストパターン5aを形成する。

形成されたレジストパターン5aをマスクとして、本発明のTa系の吸収体層4を塩素を用いてドライエッチングを行い、吸収体パターン4aを形成する（図1（b）参照）。

【0029】

次に、熱濃硫酸を用いて、吸収体パターン4a上に残ったレジストパターン5aを除去して、マスク11（同図（c）参照）を作製する。

ここで、吸収体パターン4aが設計通りに形成されているかどうかの検査を行う。吸収体パターン4aの検査には、前述したように通常は波長190nm～260nm程度のDUV光が用いられ、この検査光が吸収体パターン4aが形成されたマスク11上に入射される。ここでは、吸収体パターン4a上で反射される検査光と、吸収体層4が除去されて露出したバッファ層3で反射される検査光とを検出し、そのコントラストを観察することによって、検査を行う。

【0030】

このようにして、除去されるべきでない吸収体層が除去されたピンホール欠陥（白欠陥）及び、エッチング不足により除去されずに残っている吸収体層（黒欠陥）を検出する。このようなピンホール欠陥や、エッチング不足による欠陥が検出された場合には、これを修正する。

ピンホール欠陥の修正には、FIBアシストデポジション法により炭素膜を堆積させるなどの方法で修復を行うことができる。また、エッチング不足による欠陥の修正には、FIB照射等による不要部分の除去を行うことができる。

こうしてパターン検査及び修正が終えた後、露出したバッファ層3を吸収体パターン4aに従って除去し、バッファ層にパターン3aを形成して、反射型マスク20を作製する（図1（d）参照）。ここで、窒化クロム等のクロムを含むバッファ層3の場合、塩素と酸素を含むガスでのドライエッチングを用いることができる。

【0031】

最後に、形成されたパターンの最終確認検査を行う。この最終確認検査は、仕

様通りの寸法精度で吸収体パターン4aが形成されているかどうかを最終的に確認を行うものである。この最終確認検査の場合も、前述の波長190nm～260nm程度のDUV光が用いられ、この検査光が吸収体層4及びバッファ層3がパターン状に形成された反射型マスク20に入射される。この場合、吸収体パターン4a上で反射される検査光と、バッファ層3が除去されて露出した多層反射膜2上で反射される検査光とを検出し、そのコントラストを観察することにより検査を行う。

【0032】

以上の様に、反射型マスクの検査には、

- (a) 吸収体パターン形成後にパターンの欠陥を検出するための検査
- (b) マスクとしての最終仕様の確認の為の検査

の2種類があり、(a)及び(b)の検査を正確且つ迅速に行うためには、十分なコントラストが得られることが必要になる。

つまり、(a)の検査では、吸収体層4表面とバッファ層3表面との反射コントラストが必要になり、(b)の検査では、吸収体層4表面と多層反射膜2表面との反射コントラストが必要になる。

なお、検査時のコントラスト値は次の式で定義される。

$$\text{コントラスト値 (\%)} = (R_2 - R_1) / (R_2 + R_1) \times 100$$

(ただし、 R_1 、 R_2 は検査を行う各層における反射率で、 $R_2 > R_1$)

【0033】

一般に波長13nm付近のEUV光に対して多層反射膜2として用いられるSiとMoの周期積層膜の検査光(DUV光)に対する反射率は約60%程度であるので、多層反射膜2とのコントラストを考慮した場合、吸収体層4表面の検査光に対する反射率を下げた方が有利であるため、本発明では、吸収体層4表面の反射率を多層反射膜2上の反射率よりも低くなるように材料を選定するのが望ましい。

更には、多層反射膜2表面、バッファ層3表面、吸収体層4表面の順に、検査光に対する反射率が順次下がるように設計するのが好ましい。このようにすることで、上述した(a)及び(b)の検査のいずれにおいても、吸収体パターン4

aのある部分が暗くなり、パターンコントラストが反転する事がないので、検査機の設定を変える必要がなく、結果も分かりやすい。

このような観点から、吸収体層4表面の検査波長に対する反射率は20%以下、好ましくは10%以下とするのが望ましい。また、検査におけるコントラスト値（前記の定義式）は40%以上、好ましくは60%以上とするのがよい。

【0034】

このような条件を満たす吸収体層4の材料選定に当たっては、EUV光の吸収特性を有する吸収体層4に用いる材料組成と、検査波長及び検査光に対する反射率との関係を予め求めておくことで最適化できる。例えば、特定の検査波長に対し、吸収体層4に用いる材料の組成と反射率との関係を求め、これに基づき、吸収体層4表面の反射率を所望の値に調整することが可能である。即ち、検査に使用する光の波長に対し所望の反射率が得られるようにTaBに加える窒素或いは酸素の添加量を調整すればよい。

なお、上述したマスク製造工程でのバッファ層3の除去は、バッファ層3が薄く形成されており、反射率低下に影響が少ない場合には行わなくとも良い。この場合、反射型マスクとしては、多層反射膜2上全体をバッファ層3が覆っている状態で使用される。

【0035】

以上のようにして、本発明では、EUV光の吸収や加工性に優れたタンタルとホウ素を含む合金材料に、更に窒素又は酸素の少なくとも1つを添加した材料で吸収体層4を形成することにより、マスクパターンの検査時に、検査光に対する十分なコントラストを有する反射型マスクブランク及び反射型マスクが得られる。

なお、上述した何れの本発明に係る反射型マスク及び反射型マスクブランクも、EUV光（波長0.2~100nm程度）を露光光として用いた場合に特に好適であるが、他の波長の光に対しても適宜用いることができる。

【0036】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、説明の便宜上、図

1における符号を適宜使用する。

実施例1

まず、図1(a)に示すような反射型マスクブランク10を作製した。使用する基板1は、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系のガラス基板(外形6インチ角、厚さが6.3mm)である。この基板1の熱膨張率は $0.2 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 、ヤング率は67GPaである。そして、このガラス基板は機械研磨により、0.2nmRms以下の平滑な表面と100nm以下の平坦度に形成した。

基板1上に形成される多層反射膜2は、13~14nmの露光光波長帯域に適した多層反射膜を形成するために、本実施例では、Mo/Si周期多層反射膜を採用した。すなわち、多層反射膜2は、MoとSiをDCマグネットロンスパッタ法により基板1上に交互に積層して形成した。まず、Siターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでSi膜を4.2nm成膜し、その後Moターゲットを用いて、Arガス圧0.1PaでMo膜を2.8nm成膜し、これを一周期として、40周期積層した後、最後にSi膜を4nm成膜した。合計膜厚は284nmである。この多層反射膜2に対し、13.4nmの光の入射角2度での反射率は65%であった。又、この多層膜2表面の表面粗さは0.12nmRmsであった。

【0037】

多層反射膜2上に形成されたバッファ層3は、窒化クロムから構成されている。膜厚は50nmである。この窒化クロムは、 $\text{Cr}_{1-X}\text{N}_X$ で表した場合、 $X=0.1$ である。このバッファ層3はCrターゲットを用いて、スパッタガスとしてArに窒素を10%添加したガスを用い、DCマグネットロンスパッタ法により形成した。形成されたバッファ層3の結晶状態は微結晶であることをX線回折法にて確認した。

このバッファ層3の有する応力は+40MPa、バッファ層3表面の257nmの光に対する反射率は52%である。

【0038】

バッファ層3上に形成される本実施例の吸収体層4は、タンタルホウ素合金の窒化物(TaBN)を膜厚50nmに形成した。この吸収体層4の材料は、25

7 nmの検査光に対し所望の反射率を得るために、257 nmの検査光に対する組成と反射率との関係を求め、組成は、Ta : B : Nは45 : 10 : 45とした。この吸収体層4は、DCマグнетロンスパッタ法により、TaとBを含む焼結体ターゲットを用い、Arに窒素を40%添加したガスを用いて成膜した。膜応力とターゲットへの投入パワーとの関係を予め求め、ターゲットへの投入パワーを制御する事により、吸収体層4の有する応力は、バッファ層3の応力と逆向きの応力である-50 MPaとした。このような成膜条件によって成膜した吸収体層4の結晶状態はアモルファスであった。又、この吸収体層4表面における257 nmの光に対する反射率は20%であり、波長13.4 nmのEUV光に対する吸収係数は0.036である。

【0039】

以上のようにして、図1 (a) に示すような本実施例の反射型マスクブランク10を得た。

次に、上述した反射型マスクブランク10から、前述の同図 (d) に示す反射型マスク20を作製する方法を説明する。まず、上記反射型マスクブランク10の吸収体層4上に電子線照射用レジストを塗布し、電子線によりデザインルールが0.07 μmの16 Gbit-DRAM用のパターン描画を行ってから現像し、レジストパターン5aを形成した。

このレジストパターン5aをマスクとして、塩素を用いて吸収体層4をドライエッチングし、吸収体パターン4aを形成した(前述の同図 (b) 参照)

次に、吸収体パターン4a上に残ったレジストパターン5aを100°Cの熱硫酸で除去し、マスク11を得た(前述の同図 (c) 参照)。

【0040】

この状態で、吸収体パターン4aの検査を行った。すなわち、図2に示すように、吸収体パターン4aの検査は、波長257 nmの検査光を用いて、これをマスク11の表面に入射させ、吸収体パターン4aで反射される検査光Aとバッファ層3表面で反射される検査光Bとのコントラストを観察することにより行った。

本実施例におけるバッファ層3表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に

対する反射率の比は1:0.38であり、前記定義式によるコントラスト値は44%であり、検査において十分なコントラストが得られた。

次に、マスク11の反射領域上（吸収体パターン4aのない部分）に残存しているバッファ層3である窒化クロム層を吸収体パターン4aに従って除去し、バッファ層パターン3aを形成した（前述の同図（d）参照）。このバッファ層3の除去には、塩素と酸素の混合ガスによるドライエッチングを用いた。

【0041】

以上のようにして、同図（d）に示す構造の反射型マスク20を得た。

こうしてバッファ層にパターン3aを形成した後、反射型マスク20の最終確認検査を行った。検査光には、波長257nmの光を用い、図3に示すように、これをマスク20表面に入射させ、吸収体パターン4aで反射される検査光Cと、多層反射膜2上で反射される検査光Dとのコントラストを観察した。バッファ層3が除去されて露出した多層反射膜2表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に対する反射率の比は1:0.33であり、コントラスト値は50%であり、最終確認検査においても十分なコントラストが得られた。

こうして反射型マスク20には、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを設計通り形成できている事が検査により確認できた。

【0042】

次に、図4に示すパターン転写装置により、反射型マスク20を用いてレジスト付き半導体基板（シリコンウエハ）にEUV光によってパターンを転写する方法を説明する。

反射型マスク20を搭載したパターン転写装置50は、レーザープラズマX線源31、反射型マスク20、縮小光学系32等から概略構成される。縮小光学系32は、X線反射ミラーを用いている。縮小光学系32により、反射型マスク20で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。尚、露光波長として13~14nmの波長帯を使用するので、光路が真空中になるように予め設定した。

このような状態で、レーザープラズマX線源31から得られたEUV光を反射型マスク20に入射し、ここで反射された光を縮小光学系32を通してシリコン

ウエハ33上に転写した。

【0043】

反射型マスク20に入射した光は、吸収体パターン4aのある部分では、吸収体層に吸収されて反射されず、一方、吸収体パターン4aのない部分に入射した光は多層反射膜2により反射される。このようにして、反射型マスク20から反射される光により形成される像が縮小光学系32に入射する。縮小光学系32を経由した露光光は、シリコンウエハ33上のレジスト層に転写パターンを露光する。そして、この露光済レジスト層を現像することによってシリコンウエハ33上にレジストパターンを形成した。

以上のようにして半導体基板上へのパターン転写を行った結果、本実施例の反射型マスク20の精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

【0044】

実施例2

本実施例では、吸収体層4の材料として、タンタルホウ素合金の酸窒化物(TaBNO)を用いた点が、実施例1と異なる。

実施例1と同様にして、基板1上に多層反射膜2及び窒化クロムからなるバッファ層3を形成した。

次に、バッファ層3上に、吸収体層4として、タンタルホウ素合金の酸窒化物(TaBNO)膜を50nmの厚さに形成した。この吸収体層4の形成は、タンタルとホウ素を含有するターゲットを用い、Arに窒素10%と酸素20%を添加した混合ガスを用いて、DCマグнетロンスパッタ法により行った。この時、スパッタ条件を制御する事で、吸収体層4の有する応力は-50MPaとした。また、この吸収体層4の材料は、波長257nmの検査光に対するTaBNOの組成と反射率との関係から、所望の反射率が得られる組成を選択し、Ta:B:N:Oは55:10:10:25とした。このようにして成膜した吸収体層4の結晶状態はアモルファスであった。また、この吸収体層4表面における257nmの光に対する反射率は15%であり、波長13.4nmのEUV光に対する吸収係数は0.036である。

【0045】

以上のようにして、本実施例の反射型マスクブランク10を得た。

次に、実施例1と同様の方法で、本実施例の反射型マスクブランクから反射型マスクを製造した。

すなわち、吸収体層4に吸収体パターン4aを形成し、吸収体パターン4a上に残ったレジストパターン5aを除去した後、実施例1と同様に吸収体パターン4aの検査を行った。

本実施例におけるバッファ層3表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に対する反射率の比は1:0.29であり、コントラスト値は55%であり、検査において十分なコントラストが得られた。

次に、実施例1と同様に、マスクの反射領域上（吸収体パターン4aのない部分）に残存しているバッファ層3である窒化クロム層を吸収体パターン4aに従って除去し、バッファ層パターン3aを形成した。こうしてバッファ層にパターン3aを形成した後、実施例1と同様に反射型マスク20の最終確認検査を行った。

【0046】

バッファ層3が除去されて露出した多層反射膜2表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に対する反射率の比は1:0.25であり、コントラスト値は60%であり、最終確認検査においても十分なコントラストが得られた。

以上のようにして、本実施例の反射型マスク20を得たが、本実施例の反射型マスク20においても、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを設計通り形成できている事が検査により確認できた。

また、本実施例の反射型マスク20を用い、実施例1と同様、図4に示すパターン転写装置を使用して、シリコンウェハ上へのパターン転写を行ったところ、本実施例の反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

【0047】

実施例3

本実施例では、吸収体層4の材料として、タンタルホウ素合金の酸化物（Ta

BO) を用いた点が、実施例1及び2と異なる。

実施例1と同様に、基板1上に多層反射膜2及び窒化クロムからなるバッファ層3を形成した。

次に、バッファ層3上に、吸収体層4として、タンタルホウ素合金の酸化物(TaBO)膜を50nmの厚さに形成した。この吸収体層4の形成は、タンタルとホウ素を含有するターゲットを用い、Arに酸素25%を添加した混合ガスを用いて、DCマグネットロンスパッタ法により行った。この時、スパッタ条件を制御する事で、吸収体層4の有する応力は-50MPaとした。この吸収体層の材料は、波長257nmの検査光に対するTaBOの組成と反射率との関係を求め、所望の反射率が得られるように、組成は、Ta:B:Oは45:10:45とした。このようにして成膜した吸収体層4の結晶状態はアモルファスであった。又、この吸収体層4表面における257nmの光に対する反射率は10%であり、波長13.4nmのEUV光に対する吸収係数は0.035である。

以上のようにして、本実施例の反射型マスクブランク10を得た。

【0048】

次に、実施例1と同様の方法で、本実施例の反射型マスクブランクから反射型マスクを製造した。

すなわち、吸収体層4に吸収体パターン4aを形成し、吸収体パターン4a上に残ったレジストパターン5aを除去した後、実施例1と同様に吸収体パターン4aの検査を行った。

本実施例におけるバッファ層3表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に対する反射率の比は1:0.19であり、コントラスト値は68%であり、検査において十分なコントラストが得られた。

次に、実施例1と同様に、マスクの反射領域上(吸収体パターン4aのない部分)に残存しているバッファ層3である窒化クロム層を吸収体パターン4aに従って除去し、バッファ層パターン3aを形成した。バッファ層にパターン3aを形成した後、実施例1と同様にして反射型マスク20の最終確認検査を行った。バッファ層3が除去されて露出した多層反射膜2表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に対する反射率の比は1:0.17であり、コントラスト値は71

%であり、最終確認検査においても十分なコントラストが得られた。

【0049】

以上のようにして、本実施例の反射型マスクを得たが、本実施例の反射型マスクには、デザインルールが $0.07\text{ }\mu\text{m}$ の16 Gbit-DRAM用のパターンを設計通り形成できている事が検査により確認できた。

また、本実施例の反射型マスクを用い、実施例1と同様、図4に示すパターン転写装置を使用して、シリコンウェハ上へのパターン転写を行ったところ、本実施例の反射型マスクの精度は70 nmデザインルールの要求精度である16 nm以下であることが確認できた。

【0050】

比較例

本比較例では、吸収体層4の材料として、窒素や酸素を含まないタンタルホウ素合金(TaB)を用いた点が、前述の実施例1~3と異なる。

実施例1と同様に、基板1上に多層反射膜2及び窒化クロムからなるバッファ層3を形成した。

次に、バッファ層3上に、吸収体層4として、タンタルホウ素合金(TaB)膜を50 nmの厚さに形成した。この吸収体層の形成は、タンタルとホウ素を含有するターゲットを用い、Arガスを用いて、DCマグнетロンスパッタ法により行った。この時、スパッタ条件を制御する事で、吸収体層の有する応力は-50 MPaとした。この吸収体層において、Ta:Bは4:1である。このようにして成膜した吸収体層の結晶状態はアモルファスであった。また、この吸収体層4表面における257 nmの光に対する反射率は40%であった。

以上のようにして、比較例の反射型マスクブランクを得た。

【0051】

次に、実施例1と同様の方法で、比較例の反射型マスクブランクから反射型マスクを製造した。

まず、吸収体層4に吸収体パターン4aを形成し、吸収体パターン上に残ったレジストパターンを除去した後、実施例1と同様に吸収体パターンの検査を行った。

本比較例におけるバッファ層表面と吸収体パターン表面との検査光に対する反射率の比は1:0.77であり、コントラスト値は13%であり、検査において十分なコントラストが得られなかった。

次に、実施例1と同様に、マスクの反射領域上（吸収体パターンのない部分）に残存しているバッファ層である窒化クロム層を吸収体パターン4aに従って除去し、バッファ層パターンを形成した。バッファ層3にパターンを形成した後、実施例1と同様にして反射型マスクの最終確認検査を行った。

【0052】

バッファ層が除去されて露出した多層反射膜2表面と、吸収体パターン4a表面との検査光に対する反射率の比は1:0.67であり、コントラスト値は25%であり、最終確認検査において十分なコントラストが得られなかった。

本比較例の反射型マスクでは、このように十分なコントラストが得られなかつた為、正確な検査が行えず、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-D RAM用のパターンを設計通り形成できているかどうかの確認ができなかった。

【0053】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、請求項1の発明によれば、基板上に順次、露光光を反射する多層反射膜、バッファ層及び露光光を吸収する吸収体層を形成した反射型マスクブランクであって、吸収体層がタンタル（Ta）とホウ素（B）と窒素（N）とを含む材料からなり、TaとBとNの組成が、Bが5at%～25at%であり、且つ、TaとNの組成比（Ta:N）を8:1～2:7の範囲としたことにより、パターン検査波長に対する吸収体層の反射率を十分低くし、パターン検査時のコントラストを向上させることができ、その結果、正確且つ迅速なパターン検査が可能になる。

【0054】

また、請求項2の発明によれば、上記吸収体層がタンタル（Ta）とホウ素（B）と酸素（O）とを含む材料からなり、請求項1の発明と同様、吸収体層の材料を特定の材料で形成することにより、パターン検査において十分なコントラストが得られ、正確且つ迅速なパターン検査が可能になる。

また、請求項3の発明によれば、上記請求項2の発明における吸収体層を形成する材料に更に窒素(N)を含むことにより、上述の請求項2の発明の効果に加えて、吸収体層の膜の平滑性を向上させる効果が得られる。

また、請求項4の発明によれば、上記吸収体層を形成する材料の結晶状態がアモルファスであることにより、上述の請求項1～3の発明の効果に加えて、吸収体層の構造が安定で、検査光に対する反射率が変化しないという効果が得られる。

【0055】

また、請求項5の発明によれば、前記バッファ層がクロム(Cr)を含む材料で形成されていることにより、本発明におけるタンタル系の吸収体層とのエッチング選択比が大きく取れ、他層の検査波長に対する反射率との関係を調整しやすく、さらに多層反射膜へのダメージを殆ど与えずにバッファ層を除去できるという効果が得られる。

また、請求項6の発明によれば、本発明の反射型マスクブランクを用いて得られる反射型マスクは、パターン検査において十分なコントラストが得られ、正確且つ迅速なパターン検査が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の反射型マスクの製造工程を示す概略断面図である。

【図2】

本発明の反射型マスクの吸収体パターンの検査方法を示す模式図である。

【図3】

本発明の反射型マスクの吸収体パターンの検査方法を示す模式図である。

【図4】

反射型マスクを用いて半導体基板上へのパターン転写を行うパターン転写装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 多層反射膜

3 バッファ層

3 a バッファ層パターン

4 吸収体層

4 a 吸収体パターン

5 a レジストパターン

1 0 反射型マスクブランク

2 0 反射型マスク

3 1 レーザープラズマX線源

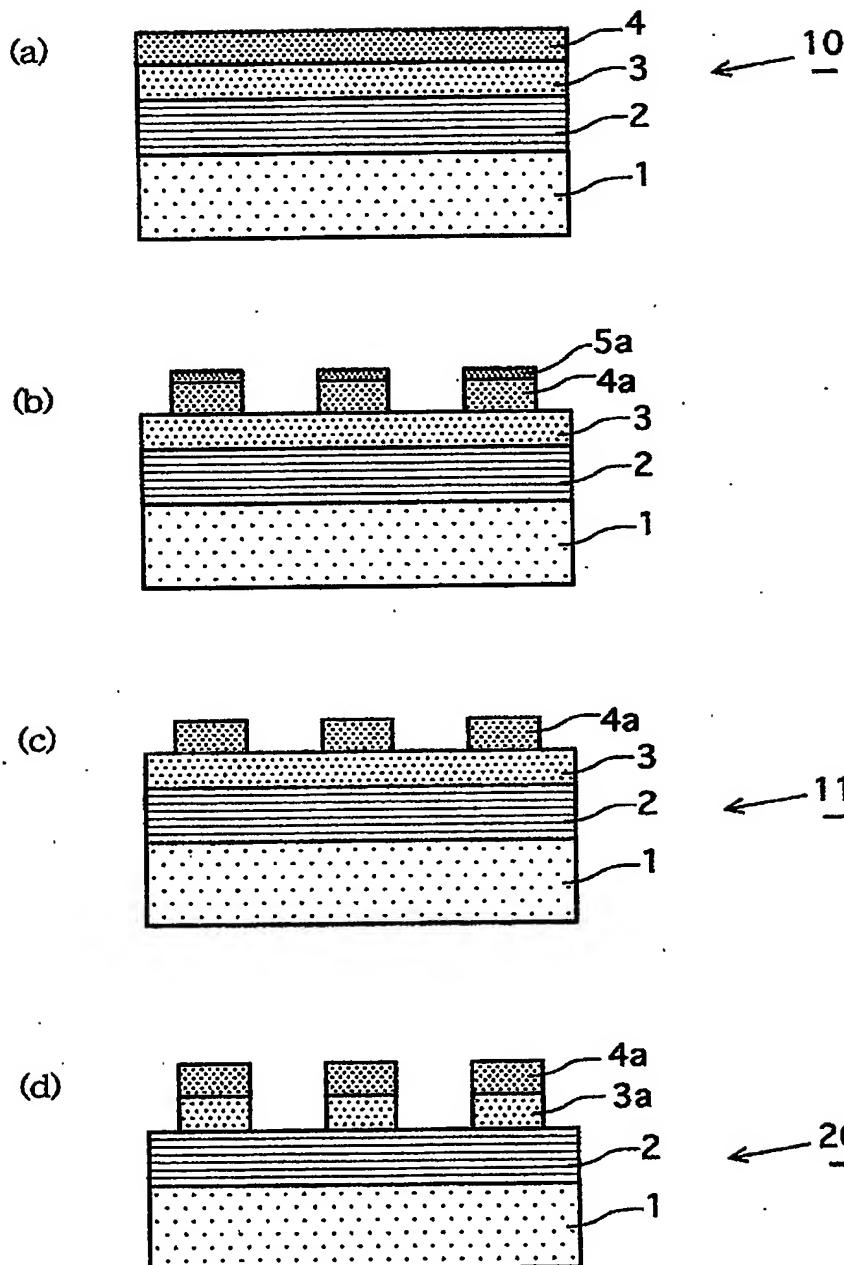
3 2 縮小光学系

3 3 シリコンウエハ

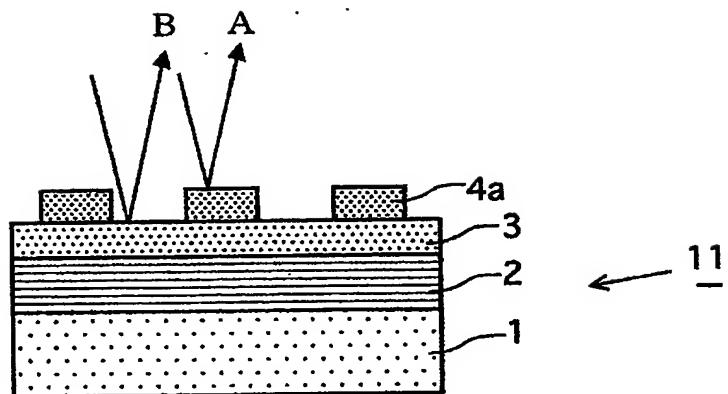
5 0 パターン転写装置

【書類名】 図面

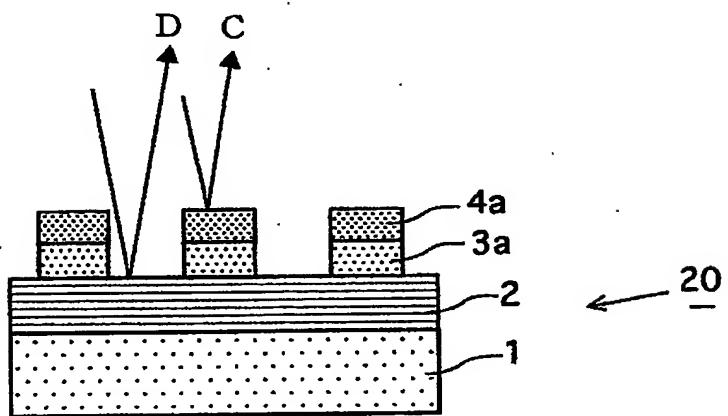
【図1】



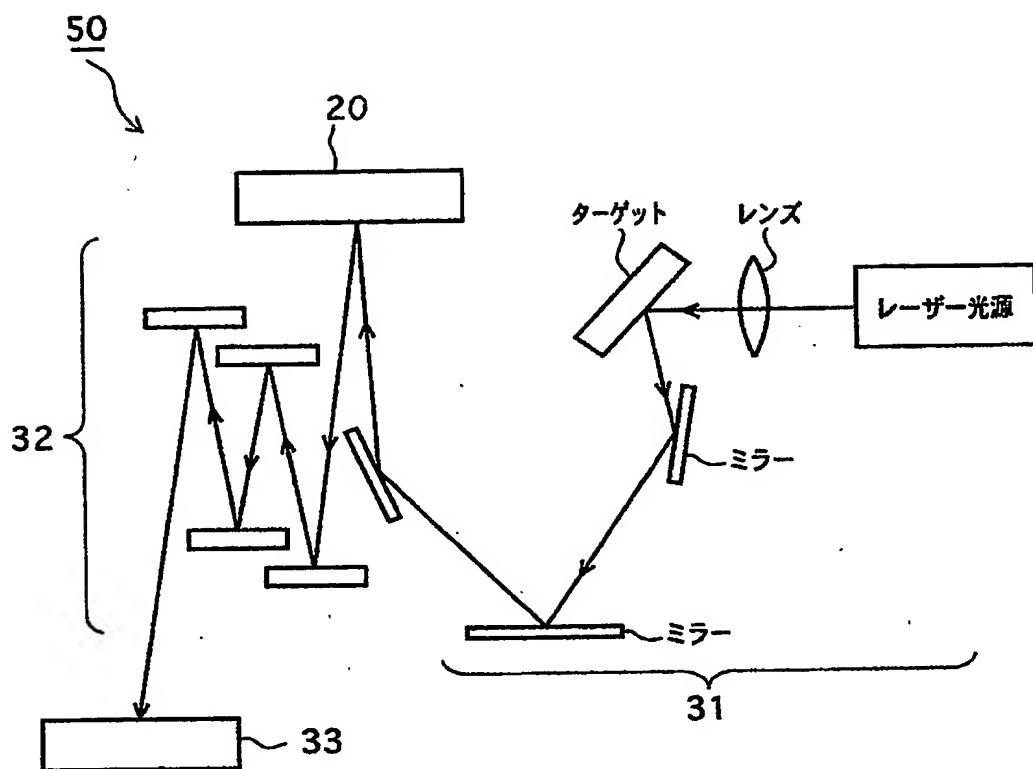
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パターン検査に用いられる検査光に対し十分なコントラストが得られ、正確且つ迅速なパターン検査を可能とする反射型マスク及びそれを製造するための反射型マスクブランクを提供する。

【解決手段】 基板1上に順に、露光光を反射する多層反射膜2、バッファ層3及び露光光を吸収する吸収体層4を有する反射型マスクブランク及び反射型マスクであって、吸収体層4を、タンタルとホウ素及び、窒素又は酸素から選ばれる少なくとも1つの元素を含む材料で形成した。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-111598
受付番号	50200541715
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	0094 平成14年 4月16日

〈認定情報・付加情報〉

【提出日】 平成14年 4月15日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 ホーヤ株式会社

2. 変更年月日 2002年12月10日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 HOYA株式会社